

AN 1980:112385 CAPLUS  
 DN 92:112385  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Thermosetting polyester resin compositions  
 IN Yamazaki, Katsuyuki; Shirahata, Isao; Shioya, Shigeharu  
 PA Furukawa Electric Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C08L079-08; C08L067-00  
 CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 54124057	A2	19790926	JP 1978-32569	19780322
	JP 62031024	B4	19870706		
PRAI	JP 1978-32569	A	19780322		

# CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 54124057	IC	C08L079-08; C08L067-00
	IPCI	C08L0079-08; C08L0067-00; C08G0073-16 [ICA]

AB A heat-curable, solvent-free polyester wire enamel is prepared by melt-blending a OH-containing polyester resin m. >100° with melt viscosity 5-500 P at ≤200° and an aryl ester-terminated polyester (or polyamide-polyimide-polyester) m. >100° with melt viscosity 5-200 P at ≤200° obtained by reaction of a dicarboxylic acid diaryl ester or its mixture with a tricarboxylic acid anhydride monoaryl ester, tricarboxylic and triaryl ester, tetracarboxylic acid dianhydride, tetracarboxylic acid monoanhydride diaryl ester, and(or) tetracarboxylic acid tetraaryl ester and a mixture of polyamines, amino alcs., aminophenols, and(or) polyhydroxy compds. having an amino group content at least equimolar to the anhydride group content in the acid component and a OH group content stoichiometrically deficient with respect to the aryl ester groups in the acid component. Thus a mixture of dicresyl isophthalate 0.8, trimellitic anhydride monocresyl ester 0.2, 4,4'-diaminodiphenylmethane 0.2, ethylene glycol 0.35, and glycerol 0.2 mol in 200 g cresol was heated 3 h at 180° with distillation of 3.6 g H2O and 362 g cresol to give a polyamide-polyester-polyimide (I) [72887-65-1] with viscosity 120 P at 140°. A mixture of di-Me terephthalate 0.5, ethylene glycol 0.7, and glycerol 0.2 mol in 20 g solvent naphtha was heated at 150-220° with distillation of 32 g MeOH and then of 20 g solvent naphtha and 15.5 g ethylene glycol to give a polyester (II) [31135-71-4] with viscosity 43 P at 140°. A 1-mm Cu wire was passed through a melt bend of I and II at 140° (viscosity 94 P) at 6 m/min to give a pinhole-free 20-μ coating with dielec. strength 5.3 kV and 3.4 kV before and after 7 days at 220°, resp.

ST polyester wire enamel; polyimide polyester melt blend; solventless wire enamel; elec insulating coating wire

IT Electric insulators and Dielectrics  
 (coatings, hydroxy polyester blends with polyamide-polyester-polyimides, solvent-free, for wires)

IT Polyimides, uses and miscellaneous  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (polyamide-polyester-, coatings, containing hydroxy polyesters, solvent-free, for wire insulation)

IT Polyamides, uses and miscellaneous  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (polyester-polyimide-, coatings, containing hydroxy polyesters, solvent-free, for wire insulation)

IT 72887-65-1  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

DERWENT-ACC-NO: 1979-80172B

DERWENT-WEEK: 197944

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting polyester resin compsn.- for melt- or  
dust-coating wires

PATENT-ASSIGNEE: FURUKAWA ELECTRIC CO LTD[FURU]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0032569 (March 22, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 54124057 A	September 26, 1979	N/A	000	N/A
JP 87031024 B	July 6, 1987	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G073/16, C08L067/00, C08L079/08, C09D003/64,  
C09D005/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54124057A

BASIC-ABSTRACT:

Thermosetting polyester type resin compsn. comprises (A) a polyester type resin the terminal gps. of which consists of aryl ester gps. and which can be melted at  $\geq 100$  degrees C and has a melt viscosity of 5200 ps at  $\leq 200$  degrees C obtd. by heat-reacting (a) a dicarboxylic acid diaryl ester a part of which may be displaced with a tricarboxylic acid anhydride monoaryl ester, a tricarboxylic acid triaryl ester, a tetracarboxylic acid dianhydride, a tetracarboxylic acid anhydride diaryl ester, a tetracarboxylic acid tetraaryl ester or a mixt. thereof and (b) a polyamine, an amino alcohol an aminophenol, a polyhydroxy cpd., etc. in such a ratio that (b) contains at least an equimolar amt. of amino gps. based on the anhydride gps. of (a) and a lesser mole of OH gps. based on the aryl ester gps. of (a); and (B) an ~~OH~~ontg. polyester resin which can be melted at  $\geq 100$  degrees C and has a melt viscosity of 5-500 ps at  $\leq 200$  degrees C obtd. by reacting (c) a polycarboxylic acid or a functional deriv. thereof with (d) a polyhydroxyl cpd.

Compsn. gives insulating films in the prepn. of magnet wires by melt-coating or dust-coating. The film has excellent electrical and mechanical properties and has a smooth surface with no pin holes.

TITLE-TERMS: THERMOSETTING POLYESTER RESIN COMPOSITION MELT DUST COATING WIRE

DERWENT-CLASS: A23 A82 A85

CPI-CODES: A05-E07; A05-E08; A05-J01; A12-E02A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0038 0226 1289 1313 1384 1405 1479 1715 1743 1853 2150 2151  
2152 2426 2431 2438 2548 2560 2612 2653 2661 2667 2727 2737  
Multipunch Codes: 011 02& 038 081 106 141 143 155 168 169 185 191 196 206 239  
344 345 346 393 431 437 444 477 506 512 551 575 595 597 602 604 608 623 627

PAT-NO: JP354124057A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54124057 A

TITLE: THERMOSETTING POLYESTER RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: September 26, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAZAKI, KATSUYUKI

SHIRAHATA, ISAO

SHIOTANI, SHIGEHARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP53032569

APPL-DATE: March 22, 1978

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08L067/00 , C08G073/16

US-CL-CURRENT: 528/288

ABSTRACT:

PURPOSE: A theremoseetting polyester resin composition usable for melt or powder coating on magnet wires, having improved smoothness of the resin and film-forming properties, prepared by melt kneading two types of polyester reisns having specific end groups.

CONSTITUTION: (a) An aryl ester of a dicarboxylic acid, e.g. diaryl terephthalate, or its mixture with a tetracarboxylic acid dianhydride, etc. as an acid component is reacted with (b) a polyamine, e.g. phenylenediamine, having amino groups in an amount equimolar with the anhydride groups and hydroxyl groups in a molar amount less than that of the aryl groups in the acid component, and (c) a mixture of hydroxyl compounds, e.g. ethylene glycol, to give (A) a polyester resin having terminal aryl ester groups. The polyester resin is then melt kneaded with (B) a polyester resin having terminal hydroxyl groups to form the desired composition.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—124057

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 L 79/08  
C 08 L 67/00 //  
C 08 G 73/16

識別記号  
⑫日本分類  
25(1) D 48  
25(1) D 348

庁内整理番号  
6958—4 J  
7195—4 J  
6958—4 J  
⑬公開 昭和54年(1979)9月26日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭熱硬化性ポリエステル系樹脂組成物

古河電気工業株式会社平塚電線  
製造所内

⑮特 願 昭53—32569  
⑯出 願 昭53(1978)3月22日  
⑰発 明 者 山崎克之  
平塚市東八幡5丁目1番9号  
古河電気工業株式会社平塚電線  
製造所内  
同 白畑功  
平塚市東八幡5丁目1番9号

⑱発 明 者 塩谷重治  
平塚市東八幡5丁目1番9号  
古河電気工業株式会社平塚電線  
製造所内  
⑲出 願 人 古河電気工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6  
番1号  
⑳代 理 人 弁理士 若林広志

## 明 細 書

1 発明の名称 熱硬化性ポリエステル系樹脂  
組成物

## 2 特許請求の範囲

- (1) ジカルボン酸ジアリールエステル或いは該ジカルボン酸ジアリールエステルの1部量を取りカルボン酸無水物モノアリールエステル、トリカルボン酸トリアリールエステル、テトラカルボン酸2無水物、テトラカルボン酸無水物ジアリールエステル及びテトラカルボン酸テトラアリールエステルの単独或いはこれらの混合物にて置き換えた混合酸成分と
- (2) (1)の混合酸成分中無水基に対して少くとも等モル量のアミノ基を有し、(1)の混合酸成分中のアリールエステル基に対して過少モル量の水酸基を有するようにポリアミン類、アミノアルコール類、アミノフェノール類及びポリヒドロキシ化合物等を配合した混合物とを加熱反応せしめて得られる末端が実質的にアリールエステル基より成り100℃以上で溶融することができ

200℃までの温度で5～200ボイズの溶融粘度を有するポリエステル系樹脂に、

- (3) ポリカルボン酸あるいはそのエステル等の官能性誘導体とポリヒドロキシ化合物とを反応せしめて得られ、100℃以上で溶融することができ200℃までの温度で5～500ボイズの溶融粘度を有する水酸基含有ポリエステル樹脂を溶融混合せしめたことを特徴とする熱硬化性ポリエステル系樹脂組成物。

## 3 発明の詳細な説明

本発明はマグネットワイヤーの製造において溶融塗装法及び粉体塗装法の適用により良好なポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミドイミドなどの樹脂皮膜を与える熱硬化性ポリエステル系樹脂組成物に関するものである。

従来、マグネットワイヤーの製造は通常、樹脂を有機溶媒に溶解せしめて使用に適した粘度に調整し、この樹脂溶液を電気伝導体にダイスあるいはフェルトによつて薄く塗布後焼付炉にて焼付ける工程を繰返して所定皮膜厚とする方法が広く行

われてきた。

この方法は樹脂溶液を常温で取扱うことができるので作業性に優れている反面樹脂溶液の粘度を調整するのに多量の有機溶媒を必要とするため、使用時又は焼付時に放出される溶媒は環境を汚染する恐れがあり、近年環境改善あるいは省資源の立場から溶媒をほとんど使用しない方法の検討が進められてきた。

ポリエステル樹脂の製造は一般にはテレフタル酸及び／又はイソフタル酸のジメチルエステルを大過剰のエチレングリコール及びグリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート等と反応せしめ、エステル交換によりメタノールを溜去せしめた後過剰の多価アルコール類を減圧あるいは溜去温度まで上昇せしめることにより系外に溜去せしめる方法によるが、多価アルコール類の溜去量によりポリエステル樹脂の分子量をほぼ一定に保つことが可能である。

従つて100～150℃程度で熔融できる程度に低分子量化したポリエステル樹脂を熔融塗装方

用しなければならないという欠点があつた。又、加熱焼付時に副生する多価アルコールは樹脂の溶解性に乏しいため得られる塗膜表面の平滑性が悪く、更にピンホールの原因にもつながっていた。

この様な事から従来の熔融塗装用のポリエステル系樹脂にはフェノール系溶媒が樹脂の5～10%程度加えて用いられることが多く、これにより塗膜の平滑性及びピンホール等はきわだつて向上するが使用時の環境汚染及び固形分濃度の経時変化等の問題は解決されない。

又、上記ポリエステル系樹脂を粉体塗装用として用いようとしても遊離のフェノール系溶媒により樹脂の粘着が生じて粉体化が困難であつた。

本発明者らは従来の熔融塗装用及び粉体塗装用ポリエステル系樹脂に於ける前記の諸問題を解決すべく、これら新しい塗装方式に適したポリエステル系樹脂の開発を進めて来た結果、

- (イ) ジカルボン酸ジアリールエステル或いは該ジカルボン酸ジアリールエステルの1部量をトリカルボン酸無水物モノアリールエステル、トリ

法あるいは粉体塗装方法により電気伝導体上に塗布後加熱焼付すれば該樹脂は多価アルコール類を放出して塗膜を形成せしめることができる。なおこの際に一般には架橋剤として有機チタンや安定化イソシアネート等を加えて加熱焼付時の硬化反応を促進せしめている。

すでに提案されている熔融塗装用及び粉体塗装用ポリエステル系樹脂は主に前述したような低分子量ポリエステル樹脂であり、場合により分子中にアミド結合、イミド結合を取り入れた樹脂で過剰の多価アルコールにより分子末端はアルコール性水酸基より成り、この樹脂を100～150℃程度で熔融せしめるかあるいは粉体として電気伝導体に塗布後加熱焼付時脱グリコールによる縮合反応及び有機チタン、安定化イソシアネート等の架橋反応により樹脂皮膜を形成せしめている。

上記方法は100～150℃に於いて樹脂が安定であり加熱焼付時速やかに縮合反応あるいは架橋反応が進行するものでなければならず有機チタン、安定化イソシアネート等には特別なものを使

カルボン酸トリアリールエステル、テトラカルボン酸2無水物、テトラカルボン酸無水物ジアリールエステル及びテトラカルボン酸テトラアリールエステルの単独或いはこれらの混合物に置き換えた混合酸成分と

- (ロ) (イ)の混合酸成分中の無水基に対して少なくとも等モル量のアミノ基を有し、(イ)の混合酸成分中のアリールエステル基に対して過少モル量の水酸基を有するようにポリアミン類、アミノアルコール類、アミノフェノール類及びポリヒドロキシ化合物等を配合した混合物とを加熱反応せしめて得られる末端が実質的にアリールエステル基より成り100℃以上で熔融することができ200℃までの温度で5～200ボイズの熔融粘度を有するポリエステル系樹脂に、  
(ハ) ポリカルボン酸あるいはそのエステル等の官能性誘導体とポリヒドロキシ化合物とを反応せしめて得られ、100℃以上で熔融することができ200℃までの温度で5～500ボイズの熔融粘度を有する水酸基含有ポリエステル樹脂

を熔融混合せしめた樹脂組成物がかかる目的用の樹脂として極めて有用であることを見出したものである。

次に本発明を更に詳細に説明する。

本発明は①末端が実質的にアリアルエステル基より成るポリエステル系樹脂と、②末端に水酸基を有するポリエステル樹脂とを熔融混合して成る樹脂組成物であり、熔融塗装用に用いる場合には100～200℃で安定であり、しかも加熱焼付時速やかに反応して高分子量の樹脂となり得るので焼付時副生するモノフェノール類は樹脂の溶解性が大きく樹脂を溶解しながら放出されるので得られる樹脂表面の平滑性が良く、又ビンホールのない皮膜が形成されることが特徴である。更に粉体塗装用として用いる場合にも樹脂中に遊離のモノフェノール類及びグリコール類がほとんど存在しないので50℃以下では容易に粉体化することができ、ブロッキングなどを起こすことなく粉末として自由な流動性を有し、又これを加熱焼付けて得られる焼付塗膜も上記と同様優れた特性を

有するものである。

上記の①の末端が実質的にアリアルエステル基より成るポリエステル系樹脂を得るには酸成分としてテレフタル酸ジアリアルエステル、イソフタル酸ジアリアルエステル、アジピン酸ジアリアルエステル等のジカルボン酸ジアリアルエステルが主に用いられその他トリメリット酸無水物モノアリアルエステル、トリメリット酸トリアリアルエステル、ヘミメリット酸無水物モノアリアルエステル等のトリカルボン酸無水物モノアリアルエステル及びトリカルボン酸トリアリアルエステル、ピロメリット酸2無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、ブタンテトラカルボン酸2無水物等のテトラカルボン酸2無水物、ピロメリット酸無水物ジアリアルエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物ジアリアルエステル、ブタンテトラカルボン酸無水物ジアリアルエステル等のテトラカルボン酸無水物ジアリアルエステル、ピロメリット酸テトラアリアルエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラアリアルエ

ステル、ブタンテトラカルボン酸テトラアリアルエステル等のテトラカルボン酸テトラアリアルエステル等を混合して用いることができ、上記混合成分の酸無水基に対して少くとも等モル量のアミノ基を有し、又アリアルエステル基に対して過少モル量の水酸基を有するようにポリアミン類、アミノアルコール類、アミノフェノール類及びポリヒドロキシ化合物等を配合した混合物とを加熱反応せしめることにより得られる。

上記ポリアミン類としてはフェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ヘキサメチレンジアミン、2,4,6-トリアミノジフェニルエーテル、トリス(1-アミノプロピル)イソシアヌレート等があり、アミノアルコール類としてはアミノエチルアルコール、p-アミノベンジルアルコール等があり、アミノフェノール類としてはアミノフェノール、アミノクレゾール、アミノレゾルシン、ジアミノフェノール等があり、ポリヒドロキシ化合物としてはエ

チレングリコール、プロピレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ヒドロキノン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ピロガロール等がある。

又、上記①のポリエステル系樹脂を得る方法として酸成分に多価カルボン酸あるいはその低級アルキルエステル等を用いることも可能であり、この場合にはカルボキシル基あるいはその低級アルキルエステルに対して過少モル量のヒドロキシル基を有する多価アルコールを反応せしめて末端がカルボキシル基あるいはその低級アルキルエステル基から成るポリエステル系樹脂とし、更にモノフェノール類を反応せしめて末端をアリアルエステル化する方法、又は前記において特に末端がカルボキシル基から成るポリエステル系樹脂の場合にはカルボキシル基とほぼ等モル量のジアリアルカーボネートとを反応せしめてアリアルエステル化する方法等によることもできるが、これらの方法によつて末端を完全にアリアルエステル化する

には高温長時間を要する。

酸無水基はアミノ基及びヒドロキシル基と反応するが、酸無水基とアミノ基とは低温でも速やかに反応が起るのでイミド結合が形成し、又アリアルエステル基はアミノ基及びヒドロキシル基と反応してモノフェノール類を副生し、アミド結合及びエステル結合を形成する。

酸無水基に対してアミノ基が過少の場合には過剰となつた酸無水基とヒドロキシル基とが反応してエステル結合を形成してカルボキシル基を生じカルボキシル基は焼付時にヒドロキシル基と反応して水を副生するのでアミノ基は酸無水基に対して等モル以上含有するよう配合するのが好ましい。酸無水基に対してアミノ基を過剰に配合してイミド変性及びアミド変性<sup>性</sup>を行う場合には過剰モル量のアミノ基とヒドロキシル基との和はアリアルエステル基よりも過少モル量となるよう配合しなければならぬ。

更に、前記②の末端がヒドロキシル基から成るポリエステル樹脂を得るにはポリカルボン酸ある

いはそのエステル等の官能性誘導体とポリヒドロキシル化合物の過剰量とを反応せしめて得られるが、熔融塗装用として特に150～200℃で用いる場合には上記ポリヒドロキシル化合物として多価フェノール類を併用する必要がある。なぜならアリアルエステル基とアルコール性水酸基とは150℃以上において徐々に反応が進行してエステル結合となるため100～150℃では安定であるが150℃以上では徐々に粘度が上昇し、アリアルエステル基とフェノール性水酸基とは200℃以下で安定であり、200℃以上で反応が進行するからである。

上記ポリカルボン酸あるいはそのエステル等の官能性誘導体としてはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、ベンゾフェンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸あるいはそのメチルエステル、エチルエステル、フェニルエステル、グレジルエステル等があり、酸と反応せしめることのできるポリヒドロキシル化合物は前記と同様である。

以下、本発明を実施例をもつて示す。

#### 実施例 1

(I) イソフタル酸ジクレジルエステル0.8モル、トリメリット酸無水物モノクレジルエステル0.2モル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.2モル、エチレングリコール0.35モル、グリセリン0.2モル及びクレゾール200gを混合して180℃で3時間加熱反応せしめて36gの水を溜去せしめ更に362gのクレゾールを溜去せしめて140℃における粘度が120ポイズのポリエステルアミドイミド樹脂を得た。

(II) ジメチルテレフタレート0.5モル、エチレングリコール0.7モル、グリセリン0.2モル及びソルベントナフサ20gを混合し、ソルベントナフサ及びエチレングリコールが溜去しないように150～220℃で反応せしめて32gのメタノールを溜去せしめた後、ソルベントナフサ20g及び155gのエチレングリコールを溜去せしめて140℃におけ

る粘度が43ポイズのポリエステル樹脂を得た。

(III) (I)、(II)により得た樹脂を熔融混合せしめて140℃における粘度が94ポイズのポリエステル系樹脂を得た。

この樹脂を用い、140℃の温度で加熱熔融法で直径1mmの銅線に塗布し、炉長4m、炉温400℃の焼付炉でエナメル線を製造した。又、この樹脂を粉碎し粉体塗装法により上記と同様にしてエナメル線を製造した。

各々の方法にて製造したエナメル線について機械的特性及び電気的特性を調べた。得られた結果を第1表に示す。

#### 実施例 2

(I) 実施例1の(I)と同様にしてポリエステルアミドイミド樹脂を得た。このものの180℃における粘度は21ポイズであつた。

(II) イソフタル酸ジクレジルエステル0.5モル、ジフェニロールプロパン0.35モル、グリセリン0.2モルを混合し、210～240℃で

反応せしめて108gのクレゾールを溜去せしめて得た樹脂の180℃における粘度は105ポイズであつた。

III (I)、(II)で得た樹脂を熔融混合せしめて180℃における粘度が76ポイズのポリエステル系樹脂を得た。

このものは180℃で100時間攪拌後も180℃で79ポイズの粘度を有しほとんど変化していないことが明らかである。

この樹脂を用い、180℃の温度で加熱熔融法で直径1mmの銅線に塗布し、実施例1と同様にエナメル線を製造した。

而して製造したエナメル線について機械的特性および電気的特性を調べた。得られた結果を第1表に示した。

第 1 表

	実施例 1		実施例 2
	熔融塗装	粉体塗装	熔融塗装
塗布回数 (回)	1	1	1
線 速 (m/分)	6	6	6
外 観	なめらか	なめらか	なめらか
皮 膜 厚 ( $\mu$ )	20	23	21
ピンホール (個/6m)	0	0	0
往復摩耗 荷重700g (回)	52	30	53
絶縁破壊電圧 (KV)	加熱前	5.3	6.2
	220℃×7日	3.4	3.8

上表より明らかな如く本発明によるポリエステル系樹脂組成物によれば熔融塗装法又は粉体塗装法などにて電気的及び機械的特性に優れたものを持ち、しかも皮膜表面の平滑性が良く、又ピンホールのない絶縁皮膜を与えるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

特許出願人 代理人 若 林 広 志

